

001651588

WPI Acc No: 76-86041X/197646

Laminated, decorative sheets mfr. - comprising decorated transparent sheet foam core and textile, leather or paper sheet

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO (ROHM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 51111279 A		19761001				197646 B	

Priority Applications (No Type Date): JP 7535247 A 19750324

Abstract (Basic): JP 5111279 A

In a process for laminated sheet mfr. (1) a transparent film is prepared from a thermosetting acrylic emulsified polymer and a decorative pattern is printed with a dye or a pigment on a reverse surface of the said transparent film; and (2) the thermosetting acrylic emulsified polymer is blended iwth a hydrated alumina and thereby, a foaming material is prepared and the said reverse surface of the transparent film is coated with the foaming material and a foamed layer is produced thereon; and (3) a textile, leather, a paper or a plastic sheet is adhered on the said foamed layer of the transparent film and the resulting overlapped material is treated with a heating and pressing step without using any adhesive agent. Laminated sheet is used for walling material of room interior or cover sheet of furniture.



## 特 許 願

昭和50年03月24日

特許庁長官

斎 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

積層シート

2. 発明者

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
フィラデルフィア インデペンデンス  
モール ウェスト (番地なし)

住 所

郵便番号 19105

氏 名

ローム アンド ハース カンパニー内  
チャールズ イー ホエイ マールトン  
(ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 (居所)

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
フィラデルフィア インデペンデンス  
モール ウェスト (番地なし)

氏 名 (名称)

郵便番号 19105  
ローム アンド ハース カンパニー  
代表者 ジョージ ダブリュ エフ シモンズ  
国 籍 アメリカ合衆国

4. 代 理 人

〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18

石坂ビル二階一号室

氏 名 (6583) 井 理 士 塩 崎 正 広

電話東京(262)3857

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 タイプ印書にて追って補充する。  
1行削除  
(2) 願書調本 1通  
(3) 委任状及びその訳文各 通は追って補充する。

明細書の添付内容に変更なし  
明 細 書

1. 発明の名称

積層シート

2. 特許請求の範囲

熱硬化性、アクリル系乳化重合体の透明フィルム  
の裏面に、装飾性の印刷、顔料着色或は染色を  
施し、熱硬化性、アクリル系乳化重合体に耐炎剤  
として、ハイドレーテッドアルミナ等を配合せし  
めた発泡体薄層を接触せしめ、さらに該発泡体薄  
層の裏面に基材として、織物、皮革、紙、プラス  
チックシート等を接触せしめ、加熱、加圧して該  
発泡体層を圧潰せしめるとともに、別に接着剤を  
用いることなく相互に粘着せしめて成る積層シ  
ート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は積層シートに関するものである。

該シートは繊維織物、紙、皮革等、その上に自  
己接着した圧潰した熱硬化発泡体および透明フィ  
ルムの上層より成り、該透明フィルムの裏面はプ  
リントされ又はコーティング、顔料着色もしくは染

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-111279

④3公開日 昭51.(1976)10.1

②1特願昭 50-36247

②2出願日 昭50.(1975)3.24

審査請求 有 (全10頁)

庁内整理番号 791137

732737

732737

731137

⑤2日本分類

250D110

250D11

250H501.1

250H502

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

B32B 5/18

C08J 9/04

色により着色される。上層フィルムのプリント又  
はコーティングされた面は発泡体に接着し、表面  
にあらわれないのでこれを摩耗、クリーニング等  
から保護される。このフィルムもまた熱硬化性で  
あるのが好ましい。

積層シートは自己接着或は自己結合され、別に  
接着剤を必要としない。

これまで、同様の積層シートは発泡体中間層な  
して作られ、透明フィルムを非常に厚くしない限  
り、製品は裏地を事実上平らな形に保つような状  
態にならない。

中間層が裝飾材料と基材との間に用いられる場  
合には、それは比較的嵩のある厚さの弾性材料で  
あり、又ある場合には熱可塑性材料であつた。

発泡体がこの機能のために用いられた場合は、  
発泡体が軽量及び低密度であるので、織物像持味  
が得られず、又発泡体が発泡もしくは気泡剤の重  
の制御又は膨張程度の制御によつて得られた稠密  
発泡体である場合には、製品は比較的硬く柔軟性  
がなく、柔い織物の持味をもたない。通常、織物

と発泡体又は発泡体と透明フィルムのような他の層とをラミネートするには、實際上別の接着層をこの結合に用い又は熱及び圧力で柔かくし、そして結合できる熱可塑性材料が使用される。本発明はこのような接着剤を用いる必要がなく、従つて本発明の製品を作るに必要な作業がかなり減少する。

本発明の好ましい態様として、透明フィルムは発泡体中間層と同様ラテックスから製造される。また透明フィルムは熱硬化することおよびそれが乾燥熱硬化性発泡体と接着した後のみ硬化されることが及び硬化が、勿論、発泡体の圧潰もしくはエンボス(emboss)のあと、もしくは同時に起ることが好ましい。本願の積層シートの硬化はまた、該シートは縫うことなく縫目を生ずるよう熱シールできる場合、製作するまで遅延させることができる。

特定の好ましい態様において、透明な果満性もしくは熱硬化性アクリルフィルムが、ポリプロピレンを被覆した紙上にラテックスの形で付着され、フィルムは熱硬化することなく乾燥されそして装

飾材料が乾燥透明フィルムにそれがまだ紙の上にある間にプリントされる。ラテックス形態の同様の架橋性のアクリル重合体が、好ましくは空気泡立法により泡安定剤の存在下に発泡され、発泡体は次いで織物(織もしくは不織)に適用され、ゲル化し、架橋を起すことなく乾燥される。透明フィルムのプリント面と織物-発泡体積層品の発泡面とが並置され、圧力で厚さを減少され。透明フィルム及び発泡体層は、重合体を架橋、熱硬化するのに十分高い温度に加熱される。他の透明フィルムが使用され、また他の熱硬化性発泡体が使用されるであろうが、しかしどの場合にも発泡体は厚さが減らされた後でのみ熱硬化される。発泡体は、ラテックスのとき、約0.5~0.05g/立方センチの低密度に初めに発泡され、約10~150ミルの厚さにする。もちろん、密度は顔料及び充填剤などがあるかないかによつて変るであろう。発泡体は次いで熱硬化、架橋、もしくは硬化をおこすことなく乾燥状態、例えば空乾にこれが熱硬化、架橋もしくは硬化を起す温度以下の温

度に加熱することにより乾燥され(例えば200~350°Fの炉温で1~10分である)、次いで好ましくは透明フィルムの装飾面と発泡体の表面とを一緒においた後、発泡体をもとの乾燥厚さの5~25%の厚さに圧潰して約0.2~3g/ccの密度を与え、次いで圧潰した発泡体を硬化する。一般に圧潰す前の乾燥発泡体の厚さは事実上湿潤発泡体の厚さよりも小さく、この時若干の収縮がある。この収縮は乾燥中に失われる湿潤発泡体の厚さの0~30%の範囲である。適当な水分含量は5~15%もしくは20%の範囲である。水分含量の標準は発泡体がトップフィルムに自己結合するほど十分に安定でなければならないことである。もちろん、発泡体を形成するのに化学発泡剤が用いられる系において又は発泡体形成に溶剤系が用いられる系において、発泡体が乾燥されたときそれは実質上無水である。ある場合には架橋は主に熱の適用によるよりも触媒によつて行われるであろう。もちろん、発泡体はそれがフィルム表面に自己結合する前に圧潰されるであろうが、しかし

この場合シリコンもしくはテフロンのようなリリースコーティングを有する圧潰ロールが好ましい。接着剤は発泡体と繊維との間又は透明フィルムの装飾表面と発泡体との間に必要ではなく、熱硬化性発泡体が用いられるので、発泡体の最終硬化が層間に堅固な結合を起すからである。

発泡体の圧潰は必須であり、これは初めの発泡体が最終密度に安定剤の量の制御によつて又は化学的ブローイング剤(chemical blowing agent)を用いそして最終密度を得るために膨脹を抑制するような方法によつて形成されるならば、空気空間に接する壁もしくは支柱は比較的厚いからである。圧潰した発泡体は、これに反し、初めにその最終の厚さの数倍に膨脹し、薄い柔軟な接続壁もしくは支柱を有する。この結果圧潰した発泡体は初めの上記の密度に膨脹した発泡体よりも柔軟である。この発泡体は不透明である。不透明度は泡立てた卵白の不透明度と比較でき、液体卵白は事実上透明であり、そして混合された気体セルは泡立てた泡に不透明度を与える。

顔料着色組成物を企図するとき、用いられる顔料の例には粘土（特にカオリン型）、炭酸カルシウム、沈降硫酸バリウム、タルク、二酸化チタン、着色レーキ及びトナー、オーカー、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉末もしくはフレーク、クローム黄、モリブデートオレンジ、トルイジン赤、銅フタロシアニン、モナトストラブルーの如きもの及びグリーンレーキが含まれる。染色した組成物が用いられるならば、アクリルフィルム及び発泡体の染料の例には塩基性染料及び分散染料がある。他にメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの添加物の使用により染色性に行うことができる。使用できる他の染料には酸性染料、バット染料、直接染料、及び繊維反応性染料が含まれる。

透明フィルムは単独アクリルラテックス（必要なら濃厚化した）又は酸化防止剤もしくはUV安定剤を含むカルボキシル化BBR、ポリ塩化ビニル、エチレンポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールのような

特定の効果のため、フィルムはキャスト前液体媒体の顔料着色、キャスト前液体媒体の染料添加、製品の後染色又はキャスト後のフィルムの真空蒸着によつて着色できる。さらにリリース媒体を顔料もしくはインキでプリントもしくはコートすることが含まれ、これは乾燥された後フィルムに転写されそしてリリース媒体から剥がされる。

アクリルフィルムの遅延硬化が好ましく、これは汚染を最少にする方法として、又可塑剤の移行が発泡体及びフィルムを終には分離させる可能性を避ける手段として可塑剤を使用しない方法を提供する。さらに、フィルム又は発泡体中に可塑剤の存在は印刷インキが装飾的な効果を徐々にひずませることを起すであろうと思われる。

好ましい透明フィルムは、ここに示唆するように柔順性アクリルラテックスから得られるものであるけれども、他の柔順性ラテックスは予め成形したフィルムとして有用である。他のラテックスの例は重合体の3%が無水マレイン酸と組合せた

他の適当なラテックス並びにこれらのラテックスの共重合体から得るのが好ましい。フィルムは切実な耐久性の必要（多数回の洗浄及びドライクリーニングに耐性）がある場合に、それに形成された遅延硬化性を有する。

フィルムは特定の効果を与えるために2種又はそれ以上のラテックスから得られるであろう。例えば、「ファースト・ダウン」ベースコートラテックスはそのタフネスおよび残留粘着がないために過ぶことができる。「セカンド・ダウン」トップコートはより軟かい材料であり、熱及び圧力下により可塑性の流れを与えてエンボスし、ラミネートしそして必要な場合にヒートシールされる。

フィルムはキャスト前にラテックスの機械的発泡、フィルムの刺孔により、化学的ブローイング剤を用い又はキャスト前にラテックスに入れた一時的充填材の溶解もしくは消化により、通気性に行うことができる。後者の方法の例はキャスト前に配合物に澱粉粒を用い次いで澱粉粒を酵素で消化してフィルムに細孔を残させる。

形の粗ゴム、3~5%のカルボキシル化基を含むアタジエン-ステレン重合体及びアタジエン-アクリロニトリル重合体、カルボキシル化ポリイソプレン、及び架橋性もしくは熱硬化性官能を有するように変性した他の天然及び人造の重合体である。どの場合も、エポキシ樹脂のような外部架橋剤は有用である。上に示唆したように、同様の一般型の架橋性重合体は透明フィルム及び発泡体に有用である。

有用である熱可塑性フィルムにはポリ塩化ビニル、エチレン-塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール及びそれらの共重合体、サラシ、ポリウレタンマイラー、テドラー（ポリ弗化ビニル）、エチレン-酢酸ビニル等が含まれる。同様に予め成形したフィルムはエチレン-酢酸ビニル、エチレン-メチルアクリレート、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー、塩化ビニル-プロピレン、塩化ビニル-エチレン、塩化ビニル-アクリレート、ポリエチレン、ナイロン、及びクロ

ロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、などから作ることができる。多くの透明熱可塑性フィルムが有用であるけれども、これらはラテックスからの熱硬化透明フィルムほどは望ましくなく、又は有機溶媒溶液からあまり好ましくない。

エンボスした模様付の表面は常に必ずしも必要ではなく、本積層シートは平らな表面を有するフィルム/発泡体/織物の簡単な積層によつてすることができる。三次元効果が望まれる場合には、これはエンボスしたロールもしくは板を用い、本積層シートはロールもしくは板を通して挟み同時にエンボスされた紙をニップに通すことにより、又は必要ならばフィルムの平らな表面がプリントされる深さに予めエンボスしたリリースペーパー上にフィルムをキャストすることにより製品ができる。次いで、エンボスしたリリースペーパー上のフィルム及び支持基材上の発泡体を平らなニップを通してしてエンボスされた模様がフィルムが初めにキャストされたエンボスしたリリース

スペーパーによつて与えられる。結合した後、エンボスしたリリースペーパーを本積層シートから剥いで再使用できる。発泡体を圧潰した後、積層品は適当な温度、例えば275〜375°Fで1〜5分、好ましくは150°Cで2分加熱して硬化（熱硬化、架橋）される。

乾燥したが未硬化の架橋性重合体の発泡体と乾燥したが未硬化の、プリントした又はしてない、透明フィルムを用いる重要な利点は両成分を一對のローラーのニップを通すことができ、その距離は二成分を十分に結合する程小さくしかし乾燥した発泡体を圧潰するには不十分であり、すべて積層剤を用いることなく発泡体を織物もしくは他の基材に結合し、発泡体を透明なプリントしたもしくは未プリントのフィルムに結合することである。もちろん乾燥発泡体と透明フィルムとの結合は発泡体を圧潰すに十分な圧力でこれをエンボスし又はエンボスすることなく行うことができる。圧潰した後でも、発泡体は模様付ローラでエンボスされる十分な弾性(resilience)を有する。所望なら

ば、エンボスローラーは熱硬化するフィルム及び発泡体の硬化温度に加熱できるであろうが、普通時間を要し積層シートが炉を通過することを必要とする。

適当な普通の発泡操作及び発泡安定剤及び起泡剤については、Modge, E. W., "Latex Foam Rubber," John Wiley and Sons, New York (1962) 及び Rogers, T. H. "Plastic Foams", Paper, Reg. Tech. Conf. Palisades Meet., Soc. Plastics Engrs, New York, 11月(1964)が参照される。最も普通には例えば、約12〜22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭のアルカリ金属、アンモニア及びアミン石鹸である。適当な石鹸の例には牛脂石鹸及び椰子油石鹸が含まれ揮発性アミンもしくはアンモニア石鹸で揮発性部分が発泡体から揮発するのが好ましい。他の有用な起泡-泡安定剤にはラウリルサルフェート-ラウリルアルコール、ラウリルサルフェート-ラウリン酸、ナトリウムラウリルサルフェート及び他の普通には用いられる発泡

安定剤もしくは起泡剤が含まれる。

発泡体は他の基材に積層され得ることが理解されるべきである。この基材の例には織つた及び不織の織物、プラスチックフィルム、硬質プラスチック、皮革代用品、皮革、紙、合板を含む木材、銅、鉄、アルミニウム、銅、黄銅、亜鉛のような金属（これらはおおつていないか、もしくはエポキシもしくはエポキシ/アミノプラスチックプライマー層などでプライムされてもよい）が含まれる。

適当な織られた又は不織繊維基材にはガラス繊維、ナイロンタフタ及びトリコット、紡織ポリエステル織物、綿帆布、スパンデックスニット、紡毛及び羊毛、フロック加工織物レーヨン織物及び天然及び合成繊維の混合物が含まれる。繊維は簡単な官能性の支持基材又は積層シートの外部表面もしくはライニングの役をする予め仕上げした面を有する繊維である。例えば合成パイルファー織物であり、その裏は発泡体/フィルムに対する支持基材として又美的外観表面をも有するように用いられる。このような積層シートは一面に皮革用

織物を有しそして他面にフアー織物を有するリバーシアルコートを作るのに用いることができる。不織品はエアレイ、ドライレイ、ウェットレイ及びスパンボンド法によつて作られる。種々の形の紙及び板紙もまた使用される。ティッシュは本発明書において紙として含まれている。

ラテックスは、泡安定剤及び場合により適当な顔料とともに調合されるとき、容易に発泡状態に転化できる。重合体組成は、調合品の過剰酸化が泡安定剤の最も有効な作用を確保するために用いられた酸もしくはアルカリ性条件の下で適当しないようなものである。さらに共重合体は圧潰した発泡体が少くとも10下の低さの温度までの低温での軟かさ及びたわみ性を保持し、しかも硬化後非粘性であるようなものである。さらに、発泡体は一般に繊維、特にドレイプ織物の洗浄に用いられる普通の洗剤中での洗浄に耐え、又ドライクリーニングに耐える。ドライクリーニング及び洗浄に耐える発泡体の提供により発泡体は種々ドライクリーニング及び洗浄作業をうける繊維に非常

に有用である。

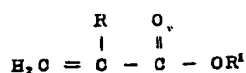
発泡体及び透明フィルム of 両者に対する重合体の重要な性質はそのガラス転移温度 ( $T_g$ ) であり、従つて単量体及びその性質の選択はその  $T_g$  に対する影響に依存する。発泡体用重合体の  $T_g$  は  $-60 \sim 35^\circ\text{C}$  の間にあるのが適当である。透明フィルムに対しては、普通  $-30 \sim 100^\circ\text{C}$  の間である。 $T_g$  は重合体の硬さの標準であり、Flory により "Principles of Polymer Chemistry," 第56～57頁 (1953) Cornell University Press, に記載されている。実際に  $T_g$  を測定するのが好ましいけれども、Fox が "Bull. Am. Physics Soc., 1, 3, 123頁 (1956) に記載するように算出されよう。ホモポリマーの  $T_g$  及びこの計算ができるその固有  $T_g$  の例は次の如くである。

ホモポリマー	$T_g$
n-オクテルアクリレート	$-8^\circ\text{C}$
n-デシルメタクリレート	$-60^\circ\text{C}$
2-エチルヘキシルアクリレート	$-70^\circ\text{C}$

オクテルメタクリレート	$-20^\circ\text{C}$
n-テトラデシルメタクリレート	$9^\circ\text{C}$
メチルアクリレート	$9^\circ\text{C}$
n-テトラデシルアクリレート	$20^\circ\text{C}$
メチルメタクリレート	$105^\circ\text{C}$
アクリル酸	$106^\circ\text{C}$

これらの又は他の単量体が共重合体の所望の  $T_g$  を与えるために配分される。一般に知られているように、アルコール部分中の与えられた炭素原子の数に対して、枝分れの広がり及び型が  $T_g$  に著しく影響し、直鎖はより低い  $T_g$  を与える。低い  $T_g$  を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルの多くは当業者によく知られている。

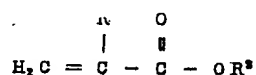
好ましい透明フィルム及び発泡体の製造に実質割合で用いられる単量体の一つは「軟質」単量体でありこれは次式で表わされるであろう。



式中、R は H 又は 1～4 個の炭素原子を有するアルキルであり、 $\text{R}^1$  は 1 級もしくは 2 級のアルカノール、アルコキシアルカノールもしくはアルキルチアアルカノールの約 14 個までの炭素原子を有する直鎖もしくは枝分れ鎖であり、その例はエチル、プロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、ヘキシル、オクチル、プロピル、2-メチルブチル、1-メチルブチル、ブトキシブチル、2-メチルペンチル、メトキシメチル、エトキシエチル、シクロヘキシル、n-ヘキシル、イソブチル、エチルチアエチル、メチルチアエチル、エチルチアプロピル、n-オクチル、8-メチルノニル、デシル、ドデシルなどであり。この  $\text{R}^1$  基が 2～約 14 個の炭素原子、好ましくは 3～12 個の炭素原子を有するアルキルであるとき、R は H もしくはメチルである。軟質単量体としての資格を有するために R がアルキルでありそして  $\text{R}^1$  がアルキルであるときは、 $\text{R}^1$  は約 6～14 個の炭素原子を有すべきであり、また R が H でありそして  $\text{R}^1$  がアルキルであるとき、 $\text{R}^1$  は約 2～12 個

の炭素原子を有すべきである。

0℃以上のT<sub>g</sub>を有する他のエチレン性不飽和の共重合できる単量体は、それが重合体の所望の性質に悪い影響（例えば全体のT<sub>g</sub>を不当にあげる）を与えず、架橋を激しく妨害しない場合に上記の軟質単量体と組合せて使用される。これらは次式によつて表わされるであろう。



式中Rは上記の如くであり、R<sup>3</sup>は好ましくはアルキルであり、RがHであるときメチル又は約13～20個の炭素原子を有するアルキルであり、Rがメチルであるとき1～約5個の炭素原子のアルキル又は約15～20個の炭素原子のアルキルである。アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートに対してはT<sub>g</sub>は初めにアルキル基の鎖長が増すと低下し、次いでT<sub>g</sub>は再び上昇することが見られる。即ち硬質及び軟質の両方の単量

体が単量体の各グループに生ずることが知られる。この硬質単量体及び他の硬質単量体の例にはメチルメタクリレート、アクリルアミド、酢酸ビニル、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒープチルアクリレート、ブチルメタクリレート、スチレン、ペンタデシルメタクリレート、ビニルトルエン、メタクリルアミド、及びN-メチロールアクリルアミドが含まれる。

発泡体及び透明層の両方のための好ましい乳化共重合体は約70,000～2,000,000好ましくは約250,000～1,000,000の分子量を有し、適当な割合の数種の単量体の乳化共重合によつて作られる。普通の乳化重合法は米国特許第2,754,280号及び2,795,564号明細書に記載されている。従つて、単量体はアニオン性、カチオン性、もしくは非イオン性の分散剤で、単量体の全量に対して約0.05～10%が普通に用いられて乳化される。軟質単量体及び多くの他の官能性もしくは極性単量体は水に溶解性であろう

から分散剤は油の単量体を乳化する役とする。過硫酸アンモニウムもしくは過硫酸カリウムのような遊離基型の重合開始剤が単独に又はメタ重亜硫酸カリウムもしくはチオ硫酸ナトリウムのような促進剤とともに用いられる。過酸化ベンゾイル及びヒープチルヒドロペルオキシドのような有機過氧化物もまた開始剤として有用である。開始剤と促進剤とは、普通触媒と称され、それぞれ重合される単量体の重量を基準にして0.1～10%の割合で使用される。上記の量は重合体の固有粘度の制御のため調節される。温度は普通のように室温から60℃までもしくはそれ以上である。

乳化重合に用いられる適当な分散剤には高級脂肪酸サルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコール、高級脂肪酸塩、オレイン酸塩もしくはステアリン酸塩のようなアニオン型、又はホルホリン、2-ピロリドン、トリエタノールアミンもしくは混合エタノールアミン、又は酸化エチレン変性アルキルフエノールのような、(20～40個の酸化エチレン単位で変性されたtert-オクチ

ルフエノールが代表的である)、20～50個の酸化エチレン単位を含む酸化エチレン変性高級脂肪アルコール(ラウリルアルコールのような)、同様に変性した長鎖メルカプタン、脂肪酸、アミン、などのような非イオン型が含まれる。非イオン及びアニオン性分散剤の混合物もまた有用である。

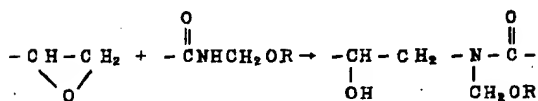
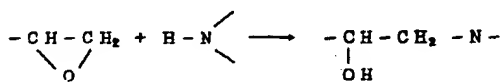
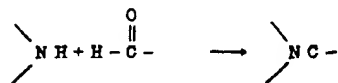
乳化重合体が好ましいけれども、有機溶液(例えばキシレン、メチルセロソルフなど)中で、過酸化ベンゾイルなどでの遊離基開始のような周知の普通の方法によつて製造された重合体もまた有用である。本発明に有用な溶液重合体は約10,000～1,000,000の分子量を有するのが好ましい。

用いられる潜在性架橋には本質的に二つの型がある。これは(1)重合体配合に単量体を含ませることによる重合に続いた架橋、これはともに重合体鎖中の自己架橋もしくは異なる官能基による相互架橋を含む種々の機構によつて架橋できる官能基を有するもの、及び(2)外部的に別に加えた化合物による潜在的架橋である。この組合せも使用でき

る。

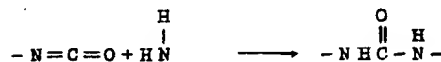
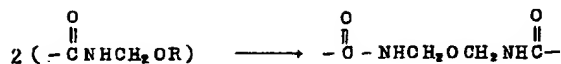
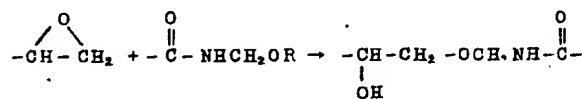
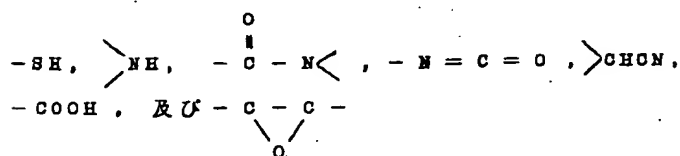
発泡体は乾燥及び圧縮後潜在的に架橋される。付加重合体が含まれるには、この機能に適する単量体には次に例示する架橋できる官能を有する若干のアクリルが含まれる。

熱、熱成、及び／又は触媒作用を用いて可能な架橋反応の例は次の如くである。



ルメタクリレート及びヒポアチルアミノエチルメタクリレートのようなアミノアルキル化合物、メタクリルアミドのようなアミド、 $\gamma$ -ペンタノグアナミンのようなグアナミン、ヒドロキシプロピルメタクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシアルキルエステル、メタクリルニトリルのようなニトリル、メトキシメチルメタクリルアミドのようなN-アルコキシアルキルアミド、N-メチロールメタクリルアミドのようなヒドロキシアルキルアミド、上記のメタクリル酸誘導体のアクリル酸及びイタコン酸のような他の不飽和酸との類似体、これらの酸自体、マレイン酸のようなジカルボン酸及びその半エステル及び半アミド、エチレングリコールのようなグリコールのビニルエーテルなどである。

架橋できる付加重合性不飽和単量体は-OH、



上式でRはH又はCH<sub>3</sub>である。この群に含まれる付加重合できる不飽和単量体は当業者によく知られ、その例はイソシアナトエチルメタクリレートのようなイソシアナート、グリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物、メチルアミノエチ

を含む群から選ばれる反応性極性基を有する。

この基は相互もしくは自己架橋性であるとして含まれ、又は良く知られるように、トリアジン-ホルムアルデヒド樹脂のような別の架橋化合物が添加される。

イソシアナートのような水に鋭敏な物質は、もちろん、後の加熱もしくは当業者が普通のカルシウム、亜鉛、もしくは錫化合物触媒を用いるような他の反応機構の使用までイソシアナート基を保護するフェノール類のように基によつてプロテクトしない限り水性系に用いるべきではない。

従つて、共重合体内に20重量%までのこの官能性の、極性のもしくは反応性の単量体、好ましくは不飽和カルボン酸、 $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸の半エステル及び半アミド、及びそのアンモニア、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムもしくはリチウムなど）もしくは揮発性水溶性アミン（ジメチルアミン又はトリエチルアミンのような）との塩が、架橋官能を提供するために含まれる。

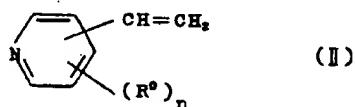
共重合可能なエチレン性不飽和モノカルボン酸



もしくはポリカルボン酸の例はソルビン酸、桂皮酸、ビニルフロ酸、 $\alpha$ -クロソルビン酸、P-ビニル安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、アトロパ酸、クロトン酸、及びイタコン酸、もしくはそれらのイタコン酸及び $\alpha, \beta$ -不飽和モノカルボン酸との混合物であり、特にメタクリル酸及びアクリル酸が好ましい。他の共重合できる酸単量体には、イタコン酸、マイレン酸及びフマル酸のような不飽和ポリカルボン酸のアルキル半エステルもしくは部分エステル又はそれらの部分アミドが含まれる。好ましい半エステルはメチル酸イタコネート、ブチル酸イタコネート、メチル酸フマレート、ブチル酸フマレート、メチル酸マレエート、及びブチル酸マレエートのような低級アルキル( $C_1 \sim C_4$ )エステルである。この部分エステル及び部分アミドは $\alpha, \beta$ -不飽和モノカルボン酸と考えられそしてここに用いたその語にはこのようなエステル及びアミドが含まれる。

酸に加え又は酸の代りに、アクリルアミド及び

メタクリルアミドのようなアミド、2-スルホエチルメタクリレート、W. D. Emmons の米国特許第 3,445,777号、D. H. Clemens の米国特許第 3,150,118号及び W. D. Emmons等の米国特許第 3,266,930号明細書に開示された物質、及び種々の他の官能性、極性のもしくは重合体が形成された後も反応性で残る基、例えば次のように式 II, III, IV 及び V の定義に入る基、を有する単量体もまた有用である。



式中、 $R^n$ は H 及び 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選ばれ、 $n$ は 1~4 の値を有する整数である。

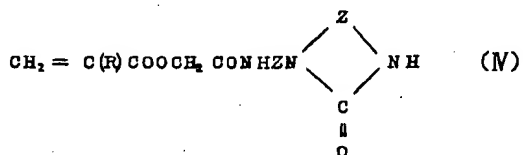


式中、 $R$ は H 及び  $CH_3$  からなる群から選ばれる。

A は O, S,  $-\text{CO}-$ , 及び  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$  からなる群から選ばれる。

Y は 2~4 個の炭素原子を有するアルキレン基である。

$R^1$ は H 及び 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選ばれ、そして  $R^2$ は H 及び 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選ばれる。



式中  $R$  は上記の如くであり、そして  $Z$  は 2~3 個の炭素原子を有するアルキレン基である。

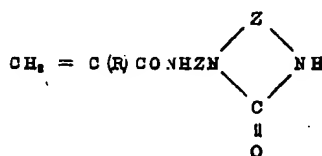
式 II の化合物の例には 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、4-メチル-2-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビ

ニルピリジン、2,3,4-トリメチル-5-ビニルピリジン、3,4,5,6-テトラメチル-2-ビニルピリジン、3-エチル-5-ビニルピリジン、2,6-ジエチル-4-ビニルピリジンが含まれる。

式 III の化合物の例には、ジメチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート及びメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート及びメタクリレート、ジプロピルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジ- $n$ -ブチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジ-sec-ブチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジ-tert-ブチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノエチル=ビニル=エーテル及びサルファイド、ジエチルアミノエチル=ビニル=エーテル及びサルファイド、アミノエチル=ビニル=エーテル及びサルファイド、モノメチルアミノエチル=ビニル=エーテル及びサルファイド、N,N-ジメチルアミノエ

テル＝アクリルアミド及びメタクリルアミド，N，N－ジエチルアミノエチル＝アクリルアミド及びメタクリルアミドが含まれる。

式Ⅳの化合物の例にはN－〔β－（α－メタクリルオキシアセトアミド）エチル〕－N，N’－エチレン尿素，N－〔β－（α－アクリルオキシアセトアミド）エチル〕－N，N’－エチレン尿素，N－〔β－（α－アクリルオキシアセトアミド）エチル〕－N，N’－トリメチレン尿素，N－〔β－（α－メタクリルオキシアセトアミド）エチル〕－N，N’－トリメチレン尿素が含まれる。



式中R及びZは上記の如くであり、この例はN－〔β－（メタクリルアミド）エチル〕－N，N’－エチレン尿素である。

一般に、この官能性単量体はコーティングもし

イソシアナートのようなポリイソシアナート，エタノールアミンのような混合官能と有する化合物、及び他の良く知られた外部架橋剤の使用である。本発明は架橋剤それ自体の使用にあるのではないがしかし架橋剤及び／又は体質剤の利用において本発明の発泡体又は透明樹脂の所望の物理的特性が得られる。

#### 実施例 1

アクリル酸 180部、アクリルアミド 315部、アクリロニトリル 900部、n－ブチルアクリレート 7605部、ソジウムラウリルサルフェート 87部、脱イオン水 2600部より乳化共重合体分散液をつくり、次の処分で配合される。

上記分散液	100部
TiO <sub>2</sub> (RA-45) <sup>(a)</sup>	25
Hydrated Alumina(RH 31P) <sup>(b)</sup>	22
Aerotex M-3 (有効成分80%) <sup>(c)</sup>	2.5
アンモニウムステアレート(33%)	7.0
水酸化アンモニウム(28%)	2.1

くは発泡性樹脂を形成する全重合体を基準にして0.05～20%、好ましくは0.3～10重量%、そして最も好ましくは0.5～4.5%になる量存在する。

別に添加する架橋剤は、用いるときは、相互架橋基及び自己架橋基とともにもしくはなしで用いられる。外部架橋法又は化合物には、過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物の使用、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとから得られるようなエポキシ樹脂の使用、用いた重合体中のヒドロキシル基と反応するジカルボン酸によるもしくはネオペンチルグリコール，トリメチロールプロパン，トリメチロールエタンもしくはエチレンジオールのようなジオールもしくはポリオールと重合体中のカルボキシル基との反応によるエステル化，メラミンホルムアルデヒド，尿素ホルムアルデヒドもしくはブチル化メラミンホルムアルデヒドのようなアミノプラスト，ヘキサメチレンジアミン，エチレンジアミン及びバースアミド(Versamide)のようなジアミン及びポリアミン，トリレンジ

水酸化アンモニウム(28%)	2.1
Cellosize QP-4400(30%) <sup>(d)</sup>	10.0
水	10.0

- 備考 (a) National Lead 社製  
(b) Reynolds Metals 社製，防炎剤  
(c) American Cyanamid 社製，メラミンホルムアルデヒド  
(d) U.C.C. 社製，シツクナー

上記処方ものをキッチン・エイド・ミキサー，モデルC(Kitchen-Aid Mixer, Model C)に入れ空気を泡立たせ、瞬間密度約0.16g/cm<sup>3</sup>にする。この発泡体を19ミル厚さの綿織絨クロス上に60ミルにキャストイング，2分間，150℃で処理し，45ミルの厚さの乾燥発泡体を得る。

次に60部のエチルアクリレート，30部のブチルアクリレート，5部のアクリロニトリル，3部のアクリルアミドおよび2部のイタコン酸のラテックス(50%固体)を2ミルの厚さにキャストイングし，90℃3分間乾燥する。この透明フィルム的一面に装飾デザインをプリントし，紫外線放射乾燥し，このプリントされた面と上記の乾燥